



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

초임계 메탄올을 이용한
초중질유 고도화 반응속도 연구

Kinetic study of upgrading extra heavy oil
using supercritical methanol

2018 년 8 월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

김 중 현

초임계 메탄올을 이용한 초중질유 고도화 반응속도 연구

지도 교수 이 윤 우

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2018 년 8 월

서울대학교 대학원
화학생명공학부
김 중 현

김중현의 공학석사 학위논문을 인준함
2018 년 8 월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

촉매의 전구체로서 질산 아연 유무에 따라 초임계 메탄올 내에서의 초중질유 고도화 반응속도론을 연구하였다. 고도화 반응은 회분식 반응기에서 380와 400, 420 °C에서 진행하였다. 반응속도 상수는 four-lumped kinetic model을 근거로 하여 계산하였고, 이를 아레니우스 식에 대입하여 각 반응 경로에서의 활성화 에너지와 빈도 인자를 구하였다. 전구체가 존재하는 조건에서 아스팔텐으로부터 기체가 생성되는 반응 경로의 활성화 에너지가 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 구한 반응속도 상수로부터 380와 400, 420 °C에서 원료의 아스팔텐 함량이 1.00%에 도달할 때의 말텐과 코크, 기체의 함량과 반응 시간을 구하였다. 전구체가 존재하지 않는 조건에서 초중질유 고도화 반응을 진행하였을 때 높은 반응 온도에서 코크의 생성이 억제되고 기체의 함량이 증가하였으나, 전구체가 존재하는 조건에서는 고도화 반응 온도가 낮을 때 코크 생성이 억제되고 기체의 함량이 증가하였다. 초임계 메탄올 내에서 고도화 반응과 동시에 합성된 아연 산화물의 입자 입자는 구형에 가까운 형태이며 뭉쳐있는 것을 FESEM과 XRD에 의해 확인할 수 있었다. 또한 전구체인 질산 아연 입자와 초중질유 고도화 반응 초기의 아연 산화물 입자, 고도화 반응이 어느정도 진행된 입자의 크기를 분석한 결과 반응이 진행됨에 따라 10 μm 이상의 크기를 가지는 비율이 증가하고 10 μm 이하의 비율은

감소하는 것을 laser particle sizer를 통해 확인할 수 있었다.

주요어: 반응속도론, 초임계 메탄올, 고도화 반응, 초중질유, 전구체,
질산 아연

학 번: 2015-21052

목 차

| | |
|-------------------------------------|----|
| 제 1 장 서 론 | 1 |
| 제 1 절 석유 | 1 |
| 제 2 절 초임계 유체 | 4 |
| 제 3 절 연구의 목적 | 5 |
| 제 2 장 연구 방법 | 8 |
| 제 1 절 원료 | 8 |
| 제 2 절 초중질유 고도화 반응 | 9 |
| 제 3 절 lump 분석 | 15 |
| 제 4 절 반응속도 식 | 16 |
| 제 3 장 결과 및 고찰 | 19 |
| 제 1 절 초중질유 내의 lump 함량 | 19 |
| 제 2 절 초임계 메탄올 내에서 초중질유 고도화 반응 | 20 |
| 제 3 절 반응속도 | 24 |
| 제 4 절 초중질유 고도화의 이론적 계산 | 28 |
| 제 5 절 입자 분석 | 32 |
| 제 4 장 결 론 | 37 |

| | |
|----------------|----|
| 참고문헌..... | 39 |
| Abstract | 41 |

표 목차

| | |
|---|----|
| 표 1. 반응 시간..... | 14 |
| 표 2. Four-lumped kinetic model에서의 반응속도 상수와 활성화 에너지, 빈도 인자..... | 26 |
| 표 3. 아스팔텐 함량이 1.00%에 도달할 때의 온도에 따른 lumps 의 함량과 선택도 및 반응 시간 | 30 |

그림 목차

| | |
|---|----|
| 그림 1. Typical asphaltene molecule | 6 |
| 그림 2. 초임계 유체의 상평형도 | 7 |
| 그림 3. 22-mL SUS 316 회분식 반응기..... | 12 |

| | |
|---|----|
| 그림 4. 용융 염조 | 13 |
| 그림 5. Four-lumped kinetic model..... | 17 |
| 그림 6. 전구체를 사용하지 않은 조건에서의 (a) 말텐과 (b) 아스팔텐, (c) 코크 함량..... | 22 |
| 그림 7. 전구체를 사용한 조건에서의 (a) 말텐과 (b) 아스팔텐, (c) 코크 함량 | 23 |
| 그림 8. Parity plot..... | 27 |
| 그림 9. 전구체 유무에 따른 온도 별 선택도..... | 31 |
| 그림 10. FESEM images of zinc oxide particles | 34 |
| 그림 11. XRD patterns of zinc oxide particles synthesized simultaneously using supercritical methanol..... | 35 |
| 그림 12. Particle size distributions of (a) zinc nitrate hexahydrate, (b) zinc oxide from the reaction condition of 380 °C for 0 min, (c) zinc oxide from the reaction condition of 420 °C for 10 min, and (d) prepared zinc oxide..... | 36 |

제 1 장 서 론

제 1 절 석유

석유는 농업, 공업, 금융, 수송, 통신, 전력, 군수 산업 등 현대 문명의 과학 기술을 뒷받침하는 기반으로서 그 수요는 전 세계적으로 증가하는 추세이다[1]. 석유는 엔진 연료의 에너지원 및 다양한 석유화학 제품의 생산에 주로 사용된다. 원유는 유전에서 채굴하여 정제하지 않은 상태의 석유를 이르는 것으로서 전통적인 시추 방법들 통해 채굴하는 원유의 경우 전통 원유라고 표현한다. 전통 원유는 상온, 상압 조건에서 유동성을 가지고 있다. 이와 대비되는 것으로 전통적인 시추 방법 이외에 진보한 생산 기술을 필요로 하는 원유를 비전통 원유라고 하며 이는 상온, 상압 조건에서 전통 원유에 비해 유동성을 가지지 않는다[2].

원유의 품질을 결정하는 요소 중 황 함량과 밀도 등이 있다. 원유의 황 함량이 0.5% 이하인 경우 스위트 유 (sweet oil)라 하며, 0.5% 이상인 경우 사워 유(sour oil)이라고 한다[3]. 황은 반드시 원유의 정제 과정 전에 제거되어야 하기 때문에, 스위트 유의 경우 품질이 높은 원유이다. 한편, 원유의 밀도는 API로 나타내며 수치가 클수록 밀도가 낮은 원유에 해당한다. API는 원유의 비중(specific gravity)을 통해 구할 수 있으며 구체적인 식은 아래와 같다.

$$API = \frac{141.5}{specific\ gravity} - 131.5 \quad (1)$$

여기서 원유의 비중은 아래와 같이 15 ℃에서의 물의 밀도(ρ_{water})에 대한 원유의 밀도($\rho_{crude\ oil}$) 비를 통해 구할 수 있다.

$$specific\ gravity = \frac{\rho_{crude\ oil}}{\rho_{water}} \quad (2)$$

밀도가 낮은 원유는 경질유라 하며 원유의 유동성이 높다. 브렌트유(Brent)와 서부 텍사스유(West Texas Intermediate, WTI)는 38~40 API의 낮은 밀도를 가지고 있으며 통상적으로 전통 원유에 해당하는 반면에, 밀도가 10 API 근처인 초중질유는 캐나다의 Alberta와 베네수엘라의 Orinoco 등에서 생산되며 비전통 원유에 해당한다[4]. 전통 원유는 상대적으로 가벼운 탄화수소의 비율이 높기 때문에 정유 과정과 비용을 최소화할 수 있다. 또 같은 양의 원유를 정제했을 때 비교적 많은 양의 가솔린과 디젤 등의 제품을 생산할 수 있기 때문에 품질이 높은 원유이다. 그러나 전통 원유의 매장량이 유한하지 않으며 채굴 가능한 전통 원유가 점차 줄어들고 있다. 이에 따라 품질이 좋은 전통 원유 대신에 품질이 비교적 좋지 못한 비전통 원유의 품질을 고도화하는 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

원유 내의 아스팔텐 비율은 밀도와 점성에 영향을 미친다. 아스팔텐은 주로 탄소와 수소로 구성되어 있으며 일부의 질소와 산소,

황, 바나듐, 니켈 등이 포함된 거대 분자이다. [그림 1]에서 확인할 수 있듯이, 아스팔텐의 기본 구조는 여러 개의 방향족 탄소 고리에 지방족 결합기가 달려있다. 초중질유과 같은 밀도가 높은 원유의 경우 아스팔텐의 함량이 높은 경우가 많다. 아스팔텐은 노말헵테인에 녹지 않으며 톨루엔에 녹는 물질로 정의한다[5]. 원유에서 아스팔텐을 제거한 기름상 lump을 말텐이라고 하며, 원유의 정제 과정에서 생성되는 고체이며 탄소가 풍부한 lump을 코크라고 한다. 아스팔텐은 정유 과정에서 열을 받게 되면 코크를 형성하게 되는데 이때 원유의 분별 증류기 내에서 파울링의 원인이 된다. 따라서, 아스팔텐을 제거함으로써 비전통 원유를 고도화하는 것은 기존 정유 공정을 사용함과 동시에 전통 원유의 고갈 문제를 해결하는 이점을 가지고 있다.

제 2 절 초임계 유체

초임계 상은 고체나 액체, 기체와 같이 온도와 압력에 의해 결정되는 물질의 상이다. 온도와 압력이 기체와 액체의 임계점을 넘는 상태에 있는 물질을 초임계 유체라고 한다. 초임계 유체는 기체와 액체의 사이의 특성을 가지고 있다. 초임계 유체의 밀도는 액체의 밀도와 비슷하며, 초임계 유체의 점도는 기체의 점도와 비슷하다. 동점도의 경우는 기체와 액체보다 낮은 것을 확인 할 수 있는데, 이를 통해 열전달과 물질전달이 용이한 상임을 알 수 있다.

온도와 압력을 달리함으로써 초임계 상에 있는 물질의 밀도를 연속적으로 조절할 수 있다. 이는 밀도에 의존하는 용해력이나 이온곱, 확산 계수, 유전을 등 용매로서의 특성을 비교적 자유롭게 조절할 수 있음을 의미한다. 이를 통해 초임계 유체는 용해도 및 상평형, 추출, 합성, 전기화학, 건조, 염색, 합성 반응 등 다양한 분야에서 사용되고 있다.

제 3 절 연구의 목적

본 연구에서는 380와 400, 420 °C의 초임계 메탄올을 사용하여 초중질유 고도화 반응을 진행하고 생성물의 함량을 바탕으로 초임계 메탄올 내에서의 반응속도 연구를 수행하였다. 또한 아연 산화물이 촉매로서 작용하여 아스팔텐 함량을 효과적으로 낮추고, 초임계 메탄올 내에서 질산 아연이 아연 산화물로 합성되는 것을 확인하였다[6]. 이를 통해 촉매의 전구체로서 질산 아연이 초임계 메탄올 내에서 초중질유 고도화 반응과 동시에 아연 산화물로 합성되고, 합성된 아연 산화물이 촉매로 작용하여 아스팔텐 함량이 전구체를 사용하지 않은 조건에서의 아스팔텐 함량과 비교하였다. 고도화 반응 후 생성물을 아스팔텐과 말텐, 코크, 기체로 분획하였고, 이를 통해 four-lumped kinetic model을 사용하여 각 반응 경로의 반응속도 상수와 활성화 에너지, 빈도 인자를 구하였다. 구한 반응속도 상수를 이용하여 아스팔텐 함량이 충분히 줄어들어 고도화 반응이 진행되었을 때의 반응 시간과 네 lumps의 함량을 계산하고, 이를 통해 선택도를 도출하였다. 초중질유 고도화 반응과 동시에 합성된 아연 산화물 입자의 형태와 크기를 XRD, FESEM, laser particle sizer를 통해 분석하였다.

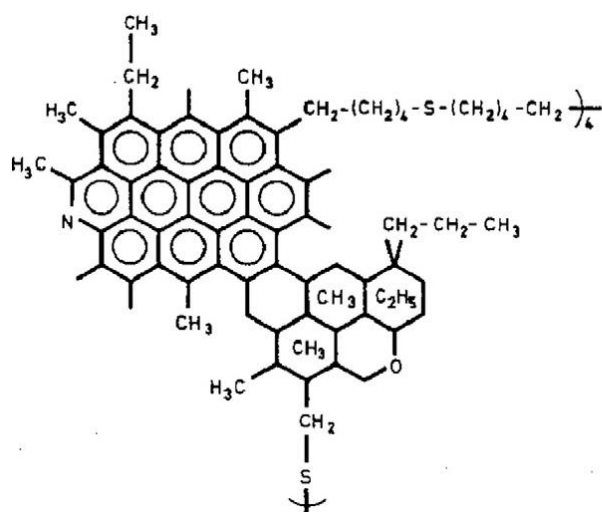


그림 1. Typical asphaltene molecule [7]

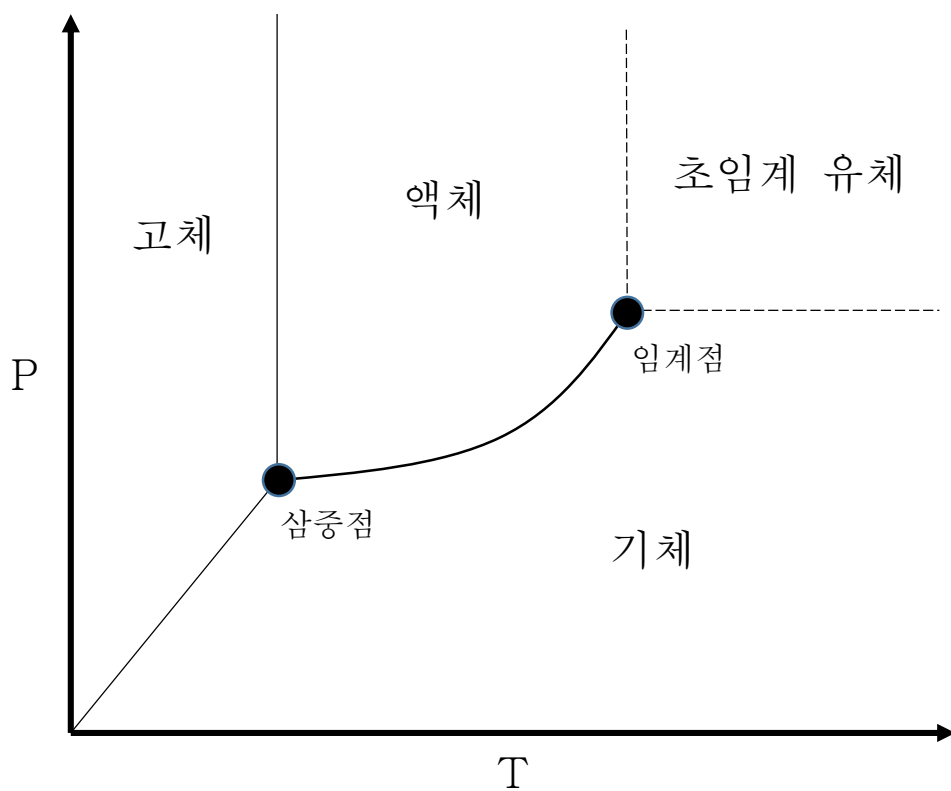


그림 2. 초임계 유체의 상평형도

제 2 장 연구 방법

제 1 절 원료

본 연구에서는 베네수엘라의 보스칸에서 생산한 초중질유를 원료로 사용하였고, 초중질유는 대한민국의 SK 이노베이션에서 공급받았다. 초중질유는 실험을 위한 유동성을 확보하기 위해 60 ℃로 설정한 오븐(JEIO TECH, Korea)에서 보관하였다.

제 2 절 초중질유 고도화 반응

본 연구에서 사용된 반응기는 SUS 316의 스테인리스 재질이며 부피는 22 mL인 회분식 반응기를 사용하였다(그림 3). 우선, 과산화수소수(30%, Junsei, Japan)와 물(HPLC grade, SAMCHUN, Korea)을 사용하여 3% 과산화수소수를 만들었다. 3% 과산화수소수 10 g과 구슬(SUS 316, 2.26 mL)을 반응기에 넣고 반응기는 다시 400 °C의 용융 염조에 넣어 6 h동안 반응기 내벽과 구슬을 부동화시킴으로서 비활성화 시켰다(그림 4). 부동화시킨 뒤에 진행한 반응에서 코크는 반응기 내벽에서 쉽게 떨어져 나왔다. 용융 염조는 대풍 인더스트리에서 제작하였고, 질산나트륨과 질산칼륨, 질산칼슘의 무게 비가 각각 7:45:48이 되도록 하여 사용하였다. 용융 염조의 온도는 K유형의 열전쌍을 이용한 PID 제어기를 통해 조절하였다. 반응기는 받침대에 걸어 용융 염조에 담근 뒤, 좌우로 흔들어주는 진동기를 이용하여 약 20 cm 정도의 폭으로 교반시켜 주었고, 왕복 속도는 50 회/분 정도로 유지시켰다. 구슬의 역할은 반응시 교반이 원활하게 진행되도록 하기 위해 넣어주었다. 원유와 메탄올의 무게 비가 1:4가 되도록 1.23 g의 초중질유와 4.94 g의 메탄올(HPLC grade, SAMCHUN, Korea)을 반응기에 넣어주었다. 전구체로서의 질산아연 헥사수화물을 사용한 실험에서는 200 mg의 질산아연 헥사수화물(98%, SIGMA-ALDRICH, USA)을 추가로 반응기에 넣어주었다. 반응시간은 90 s의 승온 시간이 지난 후 측정을 시작하였다. 전구체 유무에 따른 온도 별 반응 시간은 [표 1]에 나타내었다. 모든 실험은 두 번 진

행하여 재현성을 확보하였고, 결과에는 데이터의 평균값을 사용하였다.

고도화 반응에서 동시에 합성된 아연 산화물과 비교하기 위해서, 질산 아연 헥사수화물 대신에 미리 준비한 아연 산화물을 다음과 같이 준비하였다[8]. 우선, 질산 아연 수용액과 수산화 나트륨(96%, Junsei, Japan)을 5 h동안 교반시켜 수산화 아연을 침전시켰다. 이후 혼합물을 거르고 수 차례 물로 씻어준 뒤 건조시켰다. 마지막으로, 800 °C의 가열로에서 5 h동안 가열하여 하소(calcination)하였다.

반응이 끝난 후, 생성물은 다이클로로메테인(EP grade, SAMCHUN, Korea)을 이용하여 둥근 바닥 플라스크에 옮겨 담은 뒤, 회전 증발기(BÜCHI, Korea)와 진공 건조기(JEIO TECH, Korea)를 사용하여 다이클로로메테인을 증발시켰다. 이후, 노말헵테인(99.0%, HPLC grade, SAMCHUN, Korea)을 플라스크 내의 생성물이 잠길 때까지 넣어주고 가열용 맨틀에 넣어서 끓기 시작한 시점부터 30 min 동안 가열하였다. 노말헵테인 가용분은 말텐이라고 하며 이 단계에서 생성물 내에서 말텐을 노말헵테인 비가용분으로부터 용해시켰다. 이후 거름 종이(No. 2, retention: 5 μ m, ADVANTEC, Japan)가 장착된 진공 여과기를 통해 말텐과 노말헵테인 비가용분을 분리시켰다. 거름 종이 위에 있는 노말헵테인 비가용분은 50 °C의 노말헵테인을 이용하여 씻겨주었다. 다음으로, 80 °C의 톨루엔(HPLC grade, SAMCHUN, Korea)을 사용하여 거름 종이 위에 있는 톨루엔 가용분(아스팔텐)을 용해시켰다. 다시 회전 증발기를 사용하여 톨루엔을 증발시키고, 70 °C로 설정된 진공 오븐에 거름 종이 위에 남아있는 고체(필터 케이크)와 톨루엔

가용분을 밤새 두어 필터 케이크와 톨루엔 가용분에 남아있는 톨루엔을 증발시켰다. 이후, 필터 케이크와 아스팔텐은 데시케이터에 보관하여 온도를 상온으로 낮추고 습기로부터 보호하였다. 필터 케이크의 무게와 톨루엔 가용분의 무게를 측정하여 생성물 내의 코크와 아연 산화물, 아스팔텐의 함량을 구하였다.



그림 3. 22-mL SUS 316 회분식 반응기

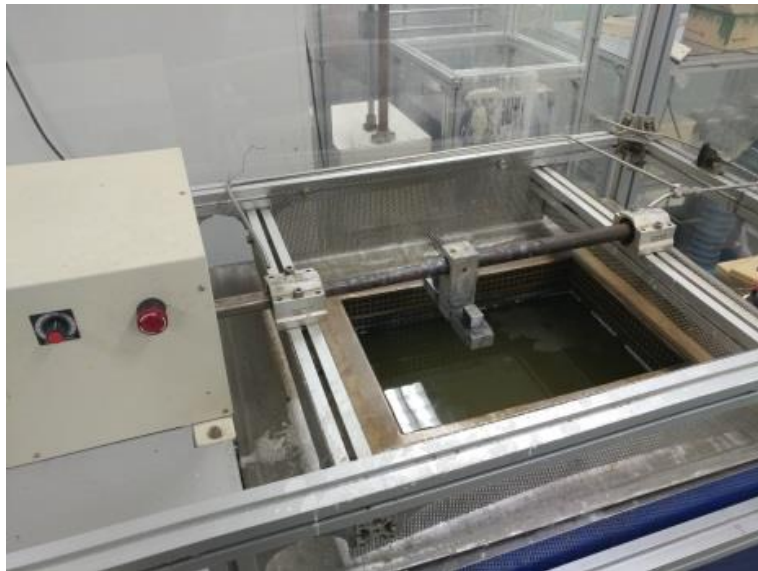


그림 4. 용융 염조

표 1. 반응 시간

| Without the precursor | |
|---------------------------|---------------------|
| Reaction temperature (°C) | Reaction time (min) |
| 380 | 0, 5, 10, 30, 60 |
| 400 | 0, 5, 10, 30, 60 |
| 420 | 0, 5, 10, 30, 60 |
| With the precursor | |
| Reaction temperature (°C) | Reaction time (min) |
| 380 | 0, 5, 10, 30 |
| 400 | 0, 2, 5, 10 |
| 420 | 0, 2, 5, 10 |

제 3 절 lump 분석

시료의 말텐과 아스팔텐, 코크, 기체의 함량은 아래와 같이 계산하였다.

$$C_A(\%) = \frac{W_T}{W_O + W_{ZO}} \times 100(\%) \quad (3)$$

$$C_C(\%) = \frac{W_S}{W_O + W_{ZO}} \times 100(\%) \quad (4)$$

$$C_M(\%) = \frac{W_P}{W_O + W_{ZO}} \times 100(\%) - C_A(\%) - C_C(\%) \quad (5)$$

$$C_G(\%) = 100(\%) - C_A(\%) - C_C(\%) - C_M(\%) \quad (6)$$

여기서 A: 아스팔텐, C: 코크, M: 말텐, G: 기체, C_i : lump i 의 함량, T: 톨루엔 가용분, O: 원유, ZO: 아연 산화물, S: 필터 케이크, P: 반응 후 생성물, W_k : 시료 k 의 무게이다. 전구체를 사용하지 않은 조건의 경우에는 $W_{ZO} = 0$ 이다.

제 4 절 반응속도 식

초임계 메탄을 내에서 원유의 반응 경로에 대한 논문이 있다[9]. 이 논문에 따르면, [그림 5]와 같이 말텐과 아스팔텐은 서로 전환될 수 있고, 코크와 기체는 아스팔텐에서 전환된다. 또한 모든 반응은 각 lump에 대해 1차 반응을 가정했다. 각 lump의 속도 법칙과 회분식 반응기의 설계방정식을 결합한 식은 아래와 같다.

$$\frac{dC_M}{dt} = -k_3 C_M + k_4 C_A \quad (7)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_4)C_A + k_3 C_M \quad (8)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A \quad (9)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_2 C_A \quad (10)$$

여기서 k_j 는 각 반응 경로의 반응속도 상수이다.

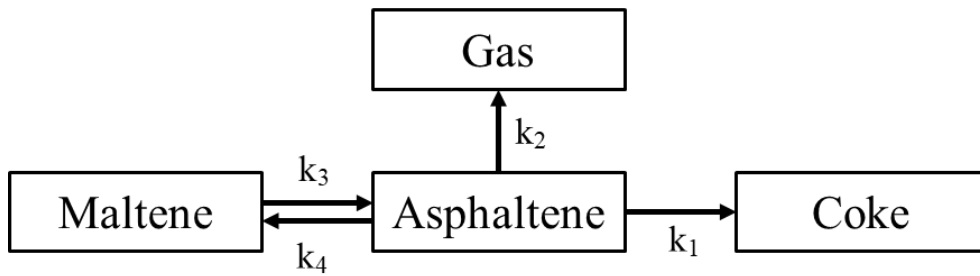


그림 5. Four-lumped kinetic model

반응 속도 상수는 매트랩 R2018a 내의 비선형 시스템 풀이자인 fmincon와 비경직형 미분 방정식 풀이자인 ode45를 사용하여 실험 결과를 반응 속도 식에 근사하여 구하였다. 최적 반응 속도 상수는 실험 값과 근사 값의 차에 대한 제곱의 합(RSS)이 최소가 되도록 구하였다 [10]. 실험 값은 말텐과 아스팔텐, 코크, 기체의 무게 비를 [표 1]에서의 특정한 시간에서 구하였다.

$$RSS = \sum \sum (C_{il} - C^*_{il}) \quad (11)$$

여기서 C_{il} 은 lump i 의 반응 시간 l 에 대한 실험 값이고, C^*_{il} 은 lump i 의 반응 시간 l 에 대한 근사 값이다.

식 (11)을 이용하여 각 온도에서 구한 반응속도 상수를 아레니우스 식 (12)에 대입하여 각각의 반응 경로에 대해 빈도 인자 A 와 활성화 에너지 E_a 를 구하였다.

$$k_j(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (12)$$

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절 초중질유 내의 lump 함량

원료는 82.11%의 말텐과 17.89%의 아스팔텐으로 구성되어 있었다.

본 논문에서 언급하는 모든 퍼센트 단위는 무게 비(w/w)로 나타내었다.

제 2 절 초임계 메탄올 내에서 초중질유 고도화 반응

원료는 380와 400, 420 °C에서 초임계 메탄올을 이용하여 고도화되었다. 아스팔텐의 경우 반응이 진행됨에 따라 크게 감소하는 모습을 보였고, 말텐 역시 전체적으로 감소하였다. 코크의 경우 아스팔텐에서 전환되기 때문에 시간에 따라 생성물 내에서 함량이 증가하는 모습을 보였다.

전구체를 사용하지 않은 조건에서의 시간에 따른 온도 별 의 함량을 [그림 6]에 나타내었다. 420 °C에서의 말텐 함량은 380 또는 400 °C에서의 말텐 함량에 비해 10 min 이후에서 지속적인 차이점을 보였다. 60 min 이후, 420 °C에서의 말텐 함량은 380 혹은 400 °C에서의 말텐 함량과 20%p 가량 낮은 결과를 보였다. 아스팔텐 함량의 기울기는 380와 400, 420 °C에서 10 min을 기준으로 크게 달라졌다. 10 min 이전의 아스팔텐 함량은 가파른 기울기를 가지고 감소한 반면에, 10 min 이후에는 아스팔텐 함량에 큰 변화가 없었다. 코크 함량은 10 min 이전에 빠르게 증가하였고, 10 min 이후에는 완만하게 증가하였다. 10 min 이후의 아스팔텐 함량이 낮기 때문에, 코크의 함량은 말텐의 함량 가운데 일부를 통해 생성된 것임을 알 수 있다.

전구체를 사용한 조건에서의 시간에 따른 온도 별 lump의 함량을 [그림 7]에 나타내었다. 380 °C에서의 말텐의 함량 변화 400 혹은 420 °C에서의 함량 변화와 차이가 있었다. 400와 420 °C에서의 말텐과

아스팔텐 함량의 기울기 변화는 5 min에서 두드러지게 나타났다. 전구체를 사용하면서 아스팔텐 함량을 감소시키는 시간이 짧아진 것을 확인할 수 있었다. 같은 온도에서 코크의 함량이 5 min까지 빠르게 증가하였다.

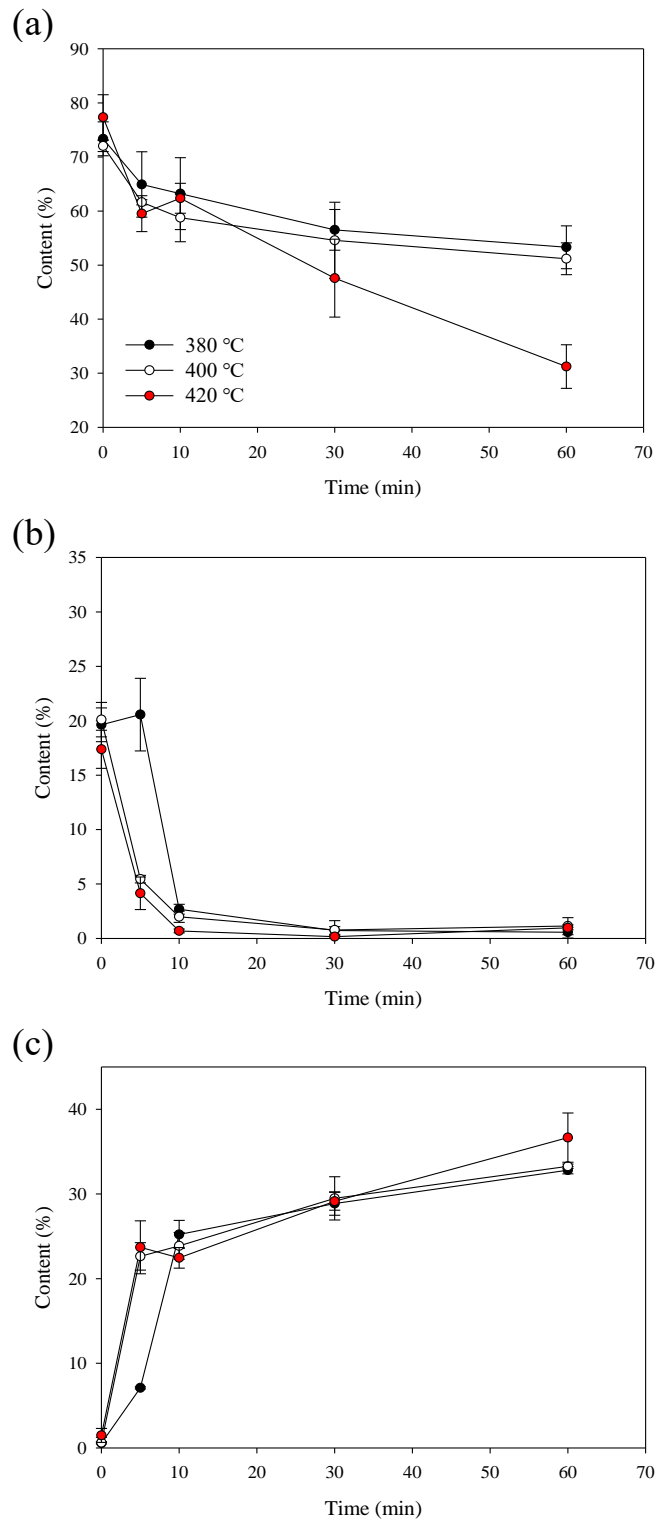


그림 6. 전구체를 사용하지 않은 조건에서의
(a) 말텐과 (b) 아스팔텐, (c) 코크 함량

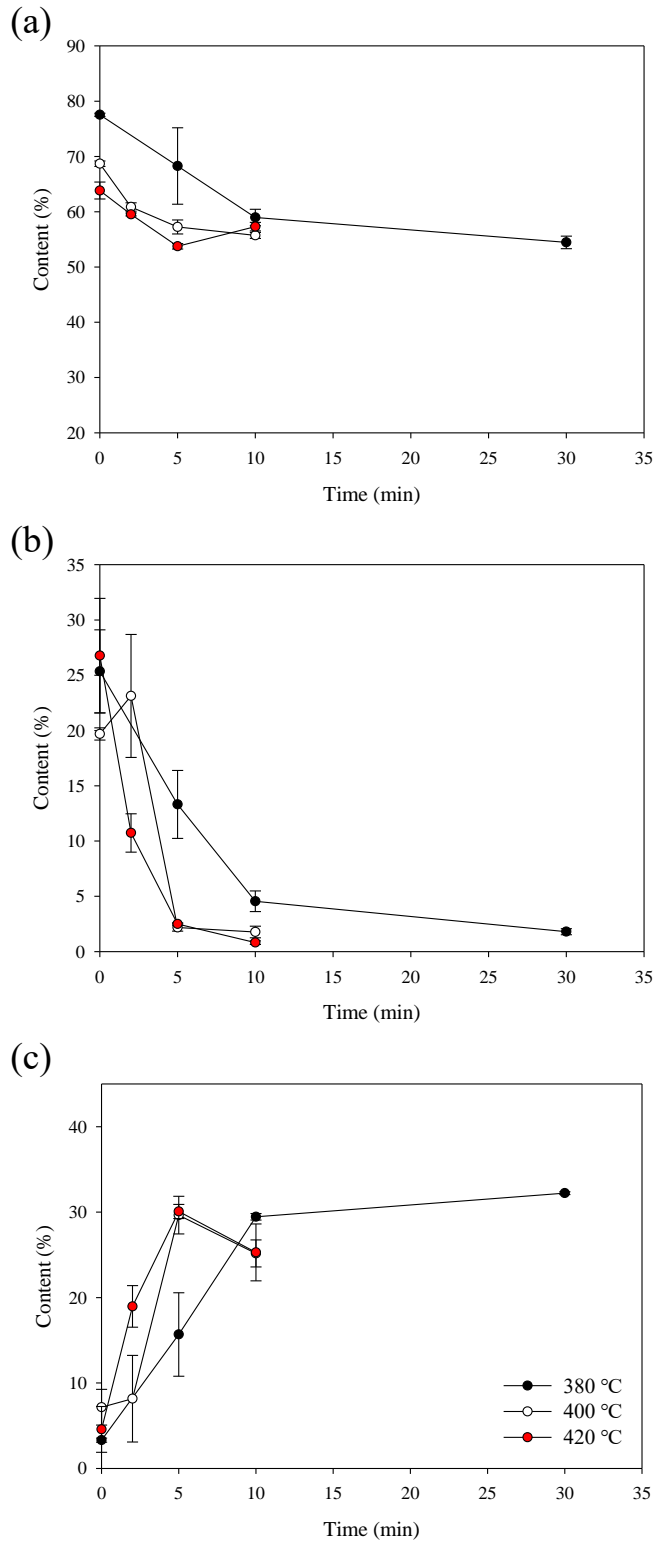


그림 7. 전구체를 사용한 조건에서의
(a) 말텐과 (b) 아스팔텐, (c) 코크의 함량

제 3 절 반응속도

반응 시간에 따른 각 lump의 함량을 이용하여 380와 400, 420 °C에서 반응속도 상수를 구하였다. 이를 통해 반응 경로에 대한 반응속도를 구하고 어떤 반응 경로가 지배적인지를 확인하였다. 반응속도 상수를 아레니우스 식에 대입하여 활성화 에너지와 빈도 인자를 구하고 이를 [표 2]에 나타내었다.

380와 400, 420 °C에서 아스팔텐이 분해되어 코크와 기체가 생성되는 반응 경로에 해당하는 k_1 과 k_2 가 가장 큰 값을 가지는 반면에 말텐이 분해되고 아스팔텐이 생성되는 반응 경로의 k_3 은 비교적 작은 값을 나타냈다. 식 (8)에 따르면, 반응 초기의 아스팔텐의 분해 속도는 $\{(k_1 + k_2 + k_4)/k_3 - C_M/C_A\}$ 와 관련이 있다. 380와 400, 420 °C에서 반응속도 상수의 비는 10 이상으로 나타났고, 원료의 C_M/C_A 는 약 4.6으로 분해 속도가 양수의 값을 가진다. 이를 통해 앞서 2절에서 언급한 아스팔텐이 빠른 시간에 대부분 분해되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 온도에 따른 lump의 차이점을 활성화 에너지를 통해 설명할 수 있다. E_{a1} 과 E_{a2} , E_{a4} 합이 E_{a3} 보다 크기 때문에 반응 온도가 증가할수록 $(k_1 + k_2 + k_4)/k_3$ 이 증가한다. 따라서 아스팔텐의 소멸 속도가 생성 속도보다 크기 때문에 높은 온도에서 더 빠르게 아스팔텐 함량이 감소하는 것을 알 수 있다.

전구체를 사용하지 않은 조건에서 E_{a2} 가 E_{a1} 보다 크게 나타났다. 따라서 고도화 반응의 온도를 증가시킬수록 k_2/k_1 이 증가한다. 코크와

기체는 모두 아스팔텐의 함량과 반응속도 상수에 영향을 받는데, 반응상수의 비가 클수록 k_2 에 해당하는 기체의 생성이 빨라지는 것을 의미한다. 따라서 전구체를 사용하지 않은 조건에서는 고도화 반응의 온도를 높게 하는 것이 유리하다.

전구체를 사용한 조건에서 사용하지 않은 조건에 비해 반응 경로에 따른 활성화 에너지와 빈도 인자가 감소하였다. 특히 기체가 생성되는 반응 경로에 대한 활성화 에너지가 큰 비율로 차이가 나타났다. 아스팔텐이 분해되고 기체가 생성되는 반응이 낮은 온도에서 잘 진행되는 것을 알 수 있었다. 또한 전구체를 사용하지 않을 때와 달리, E_{a1} 이 E_{a2} 보다 크기 때문에 낮은 온도에서 기체의 함량이 증가한다.

실험 데이터에 대해서 얻어진 모든 lump의 생성 및 분해 반응에 관여하는 반응속도 상수를 이용하여 각 lump의 함량을 다시 계산하였다. 계산을 통해 얻어진 각 lump의 함량을 실제 실험 결과와 비교하여 [그림 8]에 나타내었다. [그림 8]에 나타난 대각선은 실험 결과와 계산 결과가 얼마나 잘 일치하는지를 나타낸 것이다. 이 parity plot의 R^2 은 0.9202로 고도화 이후 반응 경로 모델이 실험 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

표 2. Four-lumped kinetic model에서의 반응속도 상수와 활성화 에너지, 빈도 인자

| Without the precursor | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|----------------------------|------------------------------|-------|
| k_j (min^{-1}) | Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | | | A (min^{-1}) | E_a (kJ/mol) | R^2 |
| | 380 | 400 | 420 | | | |
| k_1 | 1.37 E-01 | 4.33 E-01 | 7.67 E-01 | 1.47 E+12 | 162.4 | 0.970 |
| k_2 | 2.49 E-02 | 1.13 E-01 | 3.50 E-01 | 2.09 E+18 | 248.9 | 0.996 |
| k_3 | 6.66 E-03 | 2.25 E-02 | 2.84 E-02 | 7.27 E+08 | 137.2 | 0.878 |
| k_4 | 1.72 E-11 | 7.32 E-10 | 1.21 E-08 | 5.22 E+38 | 618.1 | 0.996 |
| With the precursor | | | | | | |
| k_j (min^{-1}) | Temperature ($^{\circ}\text{C}$) | | | A (min^{-1}) | E_a (kJ/mol) | R^2 |
| | 380 | 400 | 420 | | | |
| k_1 | 1.70 E-01 | 2.24 E-01 | 4.67 E-01 | 6.04 E+06 | 94.9 | 0.928 |
| k_2 | 9.85 E-02 | 1.18 E-01 | 1.66 E-01 | 8.19 E+02 | 49.2 | 0.963 |
| k_3 | 1.46 E-02 | 2.69 E-02 | 3.53 E-02 | 6.98 E+04 | 83.2 | 0.961 |
| k_4 | 2.80 E-10 | 4.93 E-09 | 8.88 E-08 | 6.02 E+33 | 542.0 | 1.000 |

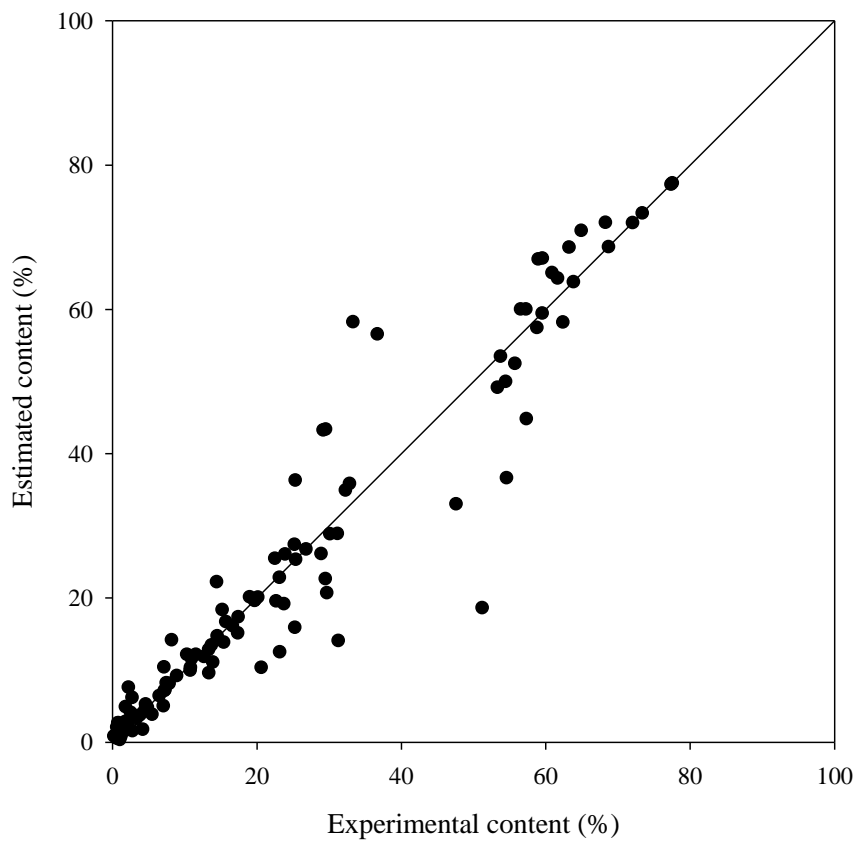


그림 8. Parity plot

제 4 절 초중질유 고도화의 이론적 계산

380와 400, 420 °C에서 원료의 고도화 반응이 충분히 진행되어 아스팔텐 함량이 1.00%가 될 때의 반응 시간과, 말텐, 코크, 기체의 함량을 계산하였다. 초중질유의 고도화 반응의 결과로서 아스팔텐 함량을 1.00%를 설정한 근거로는 대표적인 경질유에 속하는 서부텍사스유의 평균 아스팔텐 함량이 1%로 존재하기 때문이다[11]. 원하는 생성물을 말텐과 기체로 정하고 원하지 않는 생성물을 아스팔텐과 코크로 정하여 다음과 같은 식으로 선택도(Selectivity)를 나타내었다(표 3).

$$Selectivity = \frac{C_M + C_G}{C_C + C_A} \quad (13)$$

[그림 9]에서 볼 수 있듯이, 전구체를 사용하지 않은 조건에서의 계산 결과에서 높은 반응 온도에서 고도화를 진행할수록 기체의 함량이 증가했고, 코크의 함량은 감소하여 선택도가 증가하였다. 3 절에서 언급하였듯이 E_{a1} 와 E_{a2} , E_{a4} 의 합이 E_{a3} 보다 크기 때문에 높은 반응 온도에서 아스팔텐 함량이 빠른 속도로 감소했다. 그 중에서도 E_{a4} 와 E_{a2} 가 E_{a1} 에 비해서 크기 때문에 말텐의 함량은 덜 줄어들고 기체의 함량은 증가하게 된다. 높은 반응 온도에서는 아스팔텐 함량이 빨리 줄어들기 때문에 아스팔텐 함량이 1.00%가 될 때까지의 반응시간이 코크 함량이 늘어나기에는 부족한 시간으로 이해할 수 있다.

전구체를 사용한 조건에서의 계산 결과에서 높은 반응 온도에서

고도화를 진행할 때 선택도가 감소하였다. 전구체를 사용하지 않은 조건에서와 마찬가지로 $(k_1 + k_2 + k_4)/k_3$ 이 온도에 따라 증가하기 때문에 높은 반응 온도에서 아스팔텐 함량이 빠른 속도로 감소했다. 그러나 E_{a1} 이 E_{a2} 보다 더 크게 나타났기 때문에 높은 반응 온도에서는 코크 생성 반응이 기체 생성 반응에 대해 우세하다. 따라서 높은 반응 온도에서 아스팔텐 함량이 감소함에 따라 기체 생성보다 코크 생성이 활발해지는 것을 알 수 있다. 따라서 전구체를 사용한 조건에서는 낮은 온도에서 고도화를 진행하는 것이 유리한 것을 확인할 수 있었다.

표 3. 아스팔텐 함량이 1.00%에 도달할 때의 온도에 따른 lumps의 함량과 선택도 및 반응 시간

| Without the precursor | | | | | | |
|-----------------------|----------------|-------------|------------|-------------------|-------------|--------------------------------|
| Temperature (°C) | Maltene (%) | Coke (%) | Gas (%) | Asphaltene (%) | Selectivity | Time of batch reactor (min) |
| 380 | 23.32 | 64.05 | 11.63 | 1.00 | 0.54 | 188.9 |
| 400 | 23.24 | 60.14 | 15.62 | 1.00 | 0.64 | 56.1 |
| 420 | 38.37 | 41.65 | 18.99 | 1.00 | 1.34 | 26.8 |
| With the precursor | | | | | | |
| Temperature (°C) | Maltene (%) | Coke (%) | Gas (%) | Asphaltene (%) | Selectivity | Time of batch reactor (min) |
| 380 | 17.32 | 51.66 | 30.02 | 1.00 | 0.90 | 106.4 |
| 400 | 11.71 | 57.16 | 30.13 | 1.00 | 0.72 | 72.4 |
| 420 | 16.92 | 60.51 | 21.57 | 1.00 | 0.63 | 44.7 |

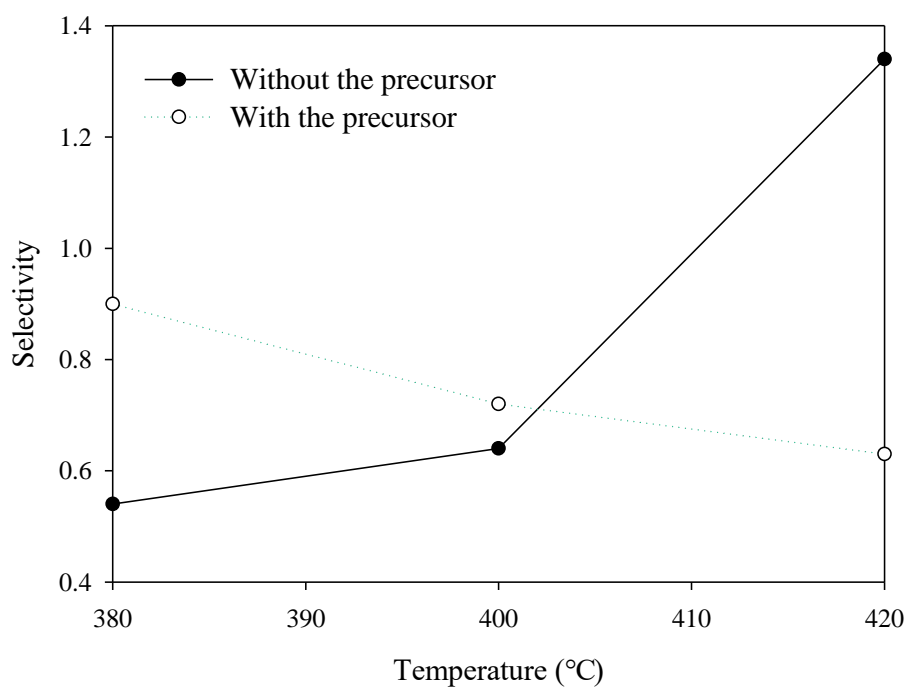


그림 9. 전구체 유무에 따른 온도 별 선택도

제 5 절 입자 분석

원료 고도화 반응과 동시에 전구체로부터 합성된 아연 산화물 입자의 크기와 형태를 확인하기 위해서 Field-Emission Scanning Electron Microscope(FESEM)로 분석을 진행하였다. [그림 10]의 (a)는 380 °C, 0 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자이고, [그림 10]의 (b)는 420 °C, 10 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자이다. 대부분의 입자는 뭉쳐서 있음을 확인할 수 있었다. 420 °C, 10 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자가 380 °C, 0 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자보다 큰 것을 확인할 수 있었다.

순수한 초임계 메탄올에서 합성된 아연 산화물 입자와 초임계 메탄올 내에서 rapeseed oil의 에스터 교환 반응이 진행되는 동안 합성된 아연 산화물 입자는 구형의 형태를 보인다[6]. 그러나 초임계수 내에서 합성된 아연 산화물 입자는 막대 형태를 보인다[12]. 두 논문에 따르면, 초임계 메탄올에서 합성된 아연 산화물과 초임계수에서 합성된 아연 산화물을 XRD patterns 내의 (1,0,1) facet의 intensity에서 차이가 두드러지게 나타난다. 원료의 고도화 반응과 동시에 합성된 아연 산화물 입자의 XRD 분석을 진행하여 [그림 11]에 나타내었고, 이는 초임계 메탄올에서 합성된 아연 산화물 입자의 XRD patterns과 매우 유사한 것을 알 수 있었다. 따라서 원료의 고도화 반응에서 합성된 아연 산화물 입자의 형태는 구형에 가까운 것을 확인할 수 있었다.

Laser particle sizer(ANALYSETTE 22, FRITSCH, German)을 사용하여 입자 크기 분포를 분석하고 이를 [그림 12]에 나타내었다. 2장 2절에서 서술한 방법을 통해 준비한 아연 산화물 입자와 420 °C, 10 min의 반응 조건에서 원료 고도화 반응과 동시에 합성된 아연 산화물 입자는 대부분 10~16 μm 에서 분포하였고 380 °C, 0 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자는 4~20 μm 에서 넓게 분포하였다. 질산 아연 헥사수화물은 1~6 μm 에서 대부분 분포하였고, 14~20 μm 에서 일부 분포하였다. 반응 초기에 해당하는 380 °C, 0 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자의 크기는 질산 아연 헥사수화물의 크기와 준비한 아연 산화물 입자의 크기 사이에 분포하였다. 한편 반응이 어느 정도 진행되었다고 볼 수 있는 420 °C, 10 min의 반응 조건에서 합성된 아연 산화물 입자의 크기는 준비한 아연 산화물 입자의 크기와 거의 같은 분포를 나타내었다. 원료의 고도화 반응이 진행됨에 따라, 10 μm 이하의 아연 산화물 입자가 감소하고 10 μm 이상의 입자가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

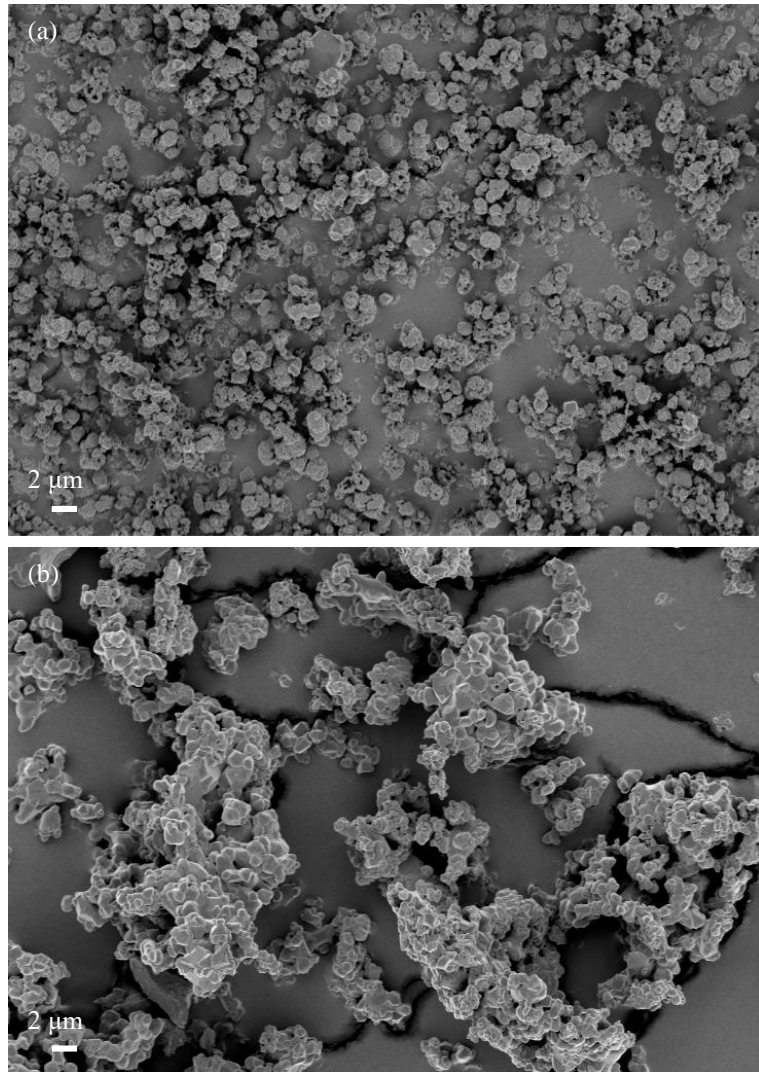


그림 10. FESEM images of zinc oxide particles

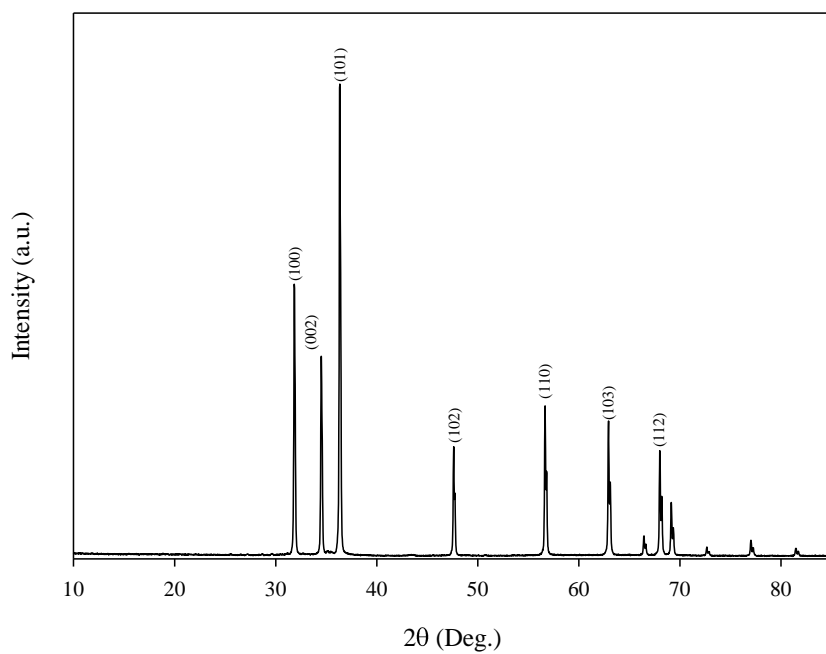


그림 11. XRD patterns of zinc oxide particles
synthesized simultaneously using supercritical methanol

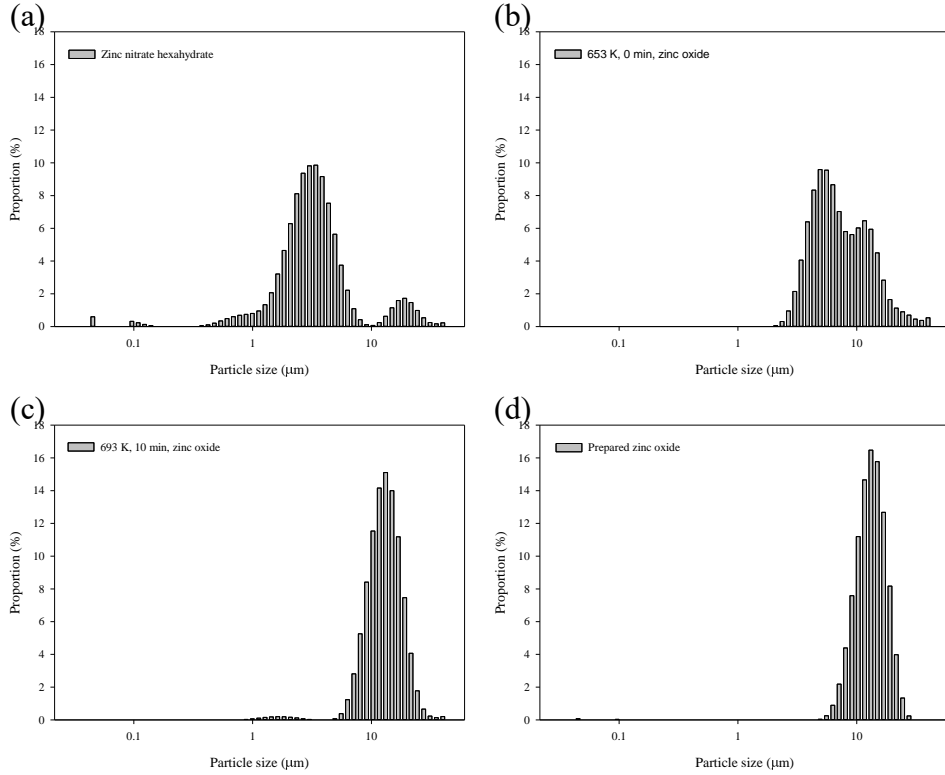


그림 12. Particle size distributions of (a) zinc nitrate hexahydrate, (b) zinc oxide from the reaction condition of 380 °C for 0 min, (c) zinc oxide from the reaction condition of 420 °C for 10 min, and (d) prepared zinc oxide.

제 4 장 결 론

초임계 메탄올 내에서 촉매의 전구체로서의 질산 아연 유무에 따른 초중질유의 고도화 반응의 효과를 확인하였다. 고도화 이후 말텐과 아스팔텐, 코크, 기체 함량의 반응 경로 모델을 이용하여 반응속도 식을 유도하였다. 이 반응속도 식을 이용하여 고도화 반응의 반응속도 상수를 구하였고 이를 통해 활성화 에너지와 빈도 인자를 계산하였다.

아스팔텐 소멸 속도와 관련이 있는 $\{(k_1 + k_2 + k_4)/k_3 - C_M/C_A\}$ 가운데, 실험을 진행한 세 온도에서 전구체 유무와 상관 없이 반응 상수의 비인 $(k_1 + k_2 + k_4)/k_3$ 는 10 이상의 값을 가졌고, C_M/C_A 은 약 4.6으로 나타났다. 따라서 반응 초기 아스팔텐 함량의 감소 반응이 지배적인 것을 확인할 수 있었다. 코크의 경우 k_1 와 아스팔텐 함량에 의존하여 생성되는데 아스팔텐 함량이 높은 반응 초기에는 빠른 속도로 증가하다가 특정 시간 이후에는 완만하게 증가한다. 전구체를 사용한 조건의 경우, 이 특정 시간이 10 min에 해당한다. 기존에 있었던 아스팔텐이 대부분 소멸된 이후 코크 함량이 완만하게 증가하는 까닭은 말텐에서 전환된 아스팔텐의 일부에 의해 코크가 생성되기 때문이다. 아스팔텐으로부터 비가역적인 반응을 통해 생성되는 코크와 기체 가운데 E_{a2} 가 E_{a1} 보다 크기 때문에 높은 온도에서 반응을 진행하는 경우 코크에 비해 기체가 선택적으로 생성되고, 이에 따라 높은 온도에서 선택도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

전구체를 사용한 조건에서 다른 활성화 에너지에 비해 E_{a2} 가 큰 비율(약 1/5배)로 감소하였고, 이에 따라 전구체를 사용하지 않은 조건에서와 달리 E_{a1} 이 E_{a2} 보다 큰 값을 가졌다. 따라서 낮은 온도에서 고도화 반응을 진행하는 경우 오히려 기체 함량이 증가하고 코크 함량이 감소하여 선택도가 증가했기 때문에 원료를 고도화 반응에서 더 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 각 lump에 대해 실제 실험으로 얻은 함량과 반응속도 상수를 통해서 얻은 함량이 얼마나 잘 일치하는지를 parity plot을 통해 확인할 수 있었다. ($R^2 = 0.9202$)

원료 고도화 반응과 동시에 합성된 아연 산화물 입자의 크기와 형태를 확인하였다. 아연 산화물 입자는 대부분 뭉쳐서 존재하였고, 구형의 형태를 가지고 있었음을 FESEM과 XRD 분석을 통해 알 수 있었다. 원료의 고도화 반응이 진행됨에 따라, 10 μm 보다 큰 아연 산화물 입자의 크기가 많아지는 것을 laser particle sizer를 통해 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] International Energy Agency (IEA). Oil Market Report, in, 2018.
- [2] The Impact of Upstream Technological Advances on Future Oil Supply, in, 2006.
- [3] Sweet vs. Sour Crude Oil, in, 2015.
- [4] R. Martínez-Palou, M.d.L. Mosqueira, B. Zapata-Rendón, E. Mar-Juárez, C. Bernal-Huicochea, J. de la Cruz Clavel-López, J. Aburto, Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review, Journal of Petroleum Science and Engineering, 75 (2011) 274–282.
- [5] D.C. Podgorski, Y.E. Corilo, L. Nyadong, V.V. Lobodin, B.J. Bythell, W.K. Robbins, A.M. McKenna, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed, Energy & Fuels, 27 (2013) 1268–1276.
- [6] M. Kim, H.-s. Lee, S.J. Yoo, Y.-S. Youn, Y.H. Shin, Y.-W. Lee, Simultaneous synthesis of biodiesel and zinc oxide nanoparticles using supercritical methanol, Fuel, 109 (2013) 279–284.
- [7] D. Langevin, J.F. Argillier, Interfacial behavior of asphaltenes, Adv Colloid Interface Sci, 233 (2016) 83–93.

- [8] S.J. Yoo, H.S. Lee, B. Veriansyah, J. Kim, J.D. Kim, Y.W. Lee, Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts, *Bioresour Technol*, 101 (2010) 8686–8689.
- [9] J. Kang, A.A. Myint, S. Sim, J. Kim, W.B. Kong, Y.–W. Lee, Kinetics of the upgrading of heavy oil in supercritical methanol, *The Journal of Supercritical Fluids*, 133 (2018) 133–138.
- [10] A.–L.A. Seoud, L.A. Abdallah, Two optimization methods to determine the rate constants of a complex chemical reaction using FORTRAN and MATLAB, *American Journal of Applied Sciences*, 7 (2010) 509–517.
- [11] West Texas Intermediate. Databases. Oilproperties.
- [12] S. Ohara, Hydrothermal synthesis of fine zinc oxide particles under supercritical conditions, *Solid State Ionics*, 172 (2004) 261–264.

Abstract

Kinetic study of upgrading extra heavy oil using supercritical methanol

Jonghyeon Kim

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Kinetics of extra heavy oil upgrading in supercritical methanol with and without zinc nitrate hexahydrate as a precursor of a catalyst was studied. The reactions were carried out at 380, 400, and 420 °C in a batch reactor. Reaction rate constants were calculated based on a four-lumped kinetic model, and activation energy and pre-exponential factor were obtained by using Arrhenius equation with the reaction rate constants. Activation energy of the reaction

pathway from asphaltene to gas was found to be significantly reduced with the precursor present. Reaction times and the contents of lumps, such as maltene, asphaltene, coke, and gas, were calculated from the reaction rate constants when asphaltene content reached 1.00%, and it is found that gas content was greater at lower temperature with the precursor. Zinc oxide particles synthesized simultaneously in the reaction were analyzed by using FESEM, XRD and laser particle sizer.

Keywords: Kinetics, Supercritical methanol, Upgrading, Extra heavy oil, Precursor, Zinc nitrate

Student Number: 2015–21052